問8:機械学習とロボットの導入による自律的な物質材料開発の取り組みとは?

はじめに

現在の物質開発において、物質を探索する範囲が急拡大しているため、効率的な新物質開発が強く望まれている。探索範囲の拡大として主に二つの要因がある。一つ目が、物質を構成する元素数が増え、それぞれの元素の比率(組成)をも考えると、無数の選択肢があることである。そして、もう一つが、合成プロセスの精緻化により、実験パラメータ制御が多様化かつ高分解能化していることである。

前者については、もはや、少ない元素数や単純構造の化合物では現代社会が要求する性能・機能を満足することが難しい。一例として全固体 Li 電池に向けた固体電解質開発 $^{1-3)}$ を考えると、現在最高の Li イオン伝導度を有する固体電解質 (Li $_{9.54}$ Si $_{1.74}$ P $_{1.44}$ Si $_{1.7}$ C $_{10.3}$) は 5 つの元素を含み、その組成も非常に精密に調整されている $^{4)}$ 。また、ハイエントロピー合金 $^{5)}$ やハイエントロピーセラミックス 6 に関する研究も活発化している。物質研究者は今後、より多くの元素や複雑な構造を有する物質を扱う必要があり、大きな探索空間の中で材料を探索する必要がある。

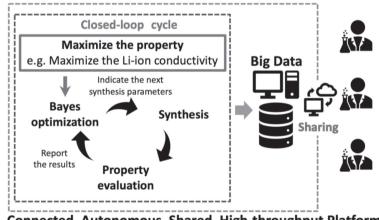
このように探索空間が拡大する中、データベースと情報科学を駆使し、新たな機能を示す物質を探索するマテリアルズインフォマティクス^{7,8)}が注目されており、物質材料開発の高速化が進められている。しかし、マテリアルズインフォマティクスにより予測された物質の合成は、いまだに「人力頼み」であり、多大な時間を要している。したがって予測された候補物質を「実際に合成し、本当に有用な物質を絞り込む」過程が実用化に向けて極めて重要である。

その物質合成の過程においても、合成パラメータが増大し、探索範囲が拡大している。合成装置の精緻化により、多様な合成パラメータを調整することが可能となった。例えば、薄膜作製手法として広く用いられるスパッタ成膜法を考えると、成膜条件として、ガス圧、投入電力、温度、原料等の多数の合成パラメータが存在する。そのため、複数の合成条件(多次元)最適化には多大な試行回数と時間が必要となる。さらに、それぞれの合成パラメータは高分解能で制御可能であるため、微細に最適化することが要求される。例えば、後述するように、スパッタ成膜における $Nb:TiO_2$ 薄膜の電気抵抗率の最適化では、 O_2 /Ar ガス比が 10^{-4} の桁で制御される。このように、合成パラメータを多次元空間の中で、微細に制御する必要がある。

従来は、この合成条件最適化を研究者・技術者が行ってきた。物質合成後に試料の物性評価を行い、その結果に基づいて次の成膜条件を決定し、成膜を開始する。とりわけ、条件決定の際には研究者・技術者の判断が必要となるため、拡大する探索空間において各パラメータの微細な制御には対応できていなかった。現代では、このプロセスを機械学習とロボットに任せ、広い空間においても詳細に物質探索することが可能になってきた。したがって、機械学習とロボットを融

合した新たな物質研究スタイルの構築が急がれる。それらに単純作業を任せることにより、研究者は付加価値の高い「創造的な仕事」に取り組み、物質・材料の研究開発を加速させることができる。このような研究スタイルは、すでに液体を用いるバイオ系や有機合成化学では実践例が増えてきているが 9-13)、固体物質ではいまだ例が少ない 14)。

そこで本稿では、無機固体物質開発を高速に行う仕組みを紹介する。薄膜状の無機固体薄膜を作製し、物性評価を行うプロセスをすべて自律的に行う closed-loop システム^{注1}である。本システムは機械学習により、組成を含む最適な合成パラメータを予測 ¹⁵⁾する「機械学習部」と、全自動搬送・成膜・評価を行う「ロボット部」から構成される。「機械学習部」から指示された合成条件に従って「ロボット部」が合成・評価を行い、結果を「機械学習部」に報告する。更新されたデータセットから「機械学習部」が最適条件を再度指示する、という closed loop サイクルを回す(図 1)。望みの物性を指定した後は研究者が介在せず、機械学習アルゴリズムが全ての判断を行って物質合成を完了することが可能である。ここでは TiO₂ の電気抵抗を最小化することを例として、その物質合成条件を機械学習の一種であるベイズ最適化^{注2}により予測する ¹⁶⁾。さらに、機械学習とロボットの導入によって新たに創出される意義や価値観を紹介し、その将来像についても簡単に紹介する。



Connected, Autonomous, Shared, High-throughput Platform

Integrate researchers' knowledge, experience, and intuition

図1 機械学習 - ロボットシステムの概念図。ベイズ最適化により合成条件を予想し、その条件で合成・評価を全自動で行い、結果を報告する closed loop サイクル。目的の物性値を有する薄膜をいち早く合成することを目指している。将来的には、このシステムで得られたデータベースをユーザー間で共有し、新たな機械学習等の解析が可能となる。

注 1 closed loop: 人間が介在せずに機械のみによって「合成・評価・最適化」の全過程を繰り返し実行すること。

1. 研究コンセプトと実験装置の概要

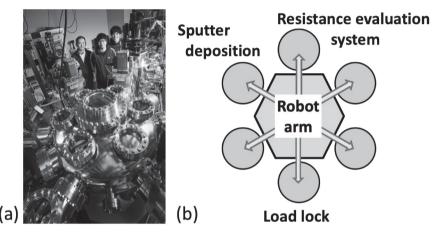


図 2 装置の(a):写真と(b): 概略図。ベイズ最適化で指示された成膜条件に従い、ロボットが薄膜を搬送・成膜・評価する。これらの成膜・評価・最適化サイクルは上位の統括コンピュータで制御され、研究者が介在する必要がない。

ここでは、ガラス基板上の Nb ドープ TiO₂ 薄膜の電気抵抗 ¹⁸⁻²⁰⁾を低抵抗化する例を紹介する。本稿では酸素分圧の最適化に焦点をあて、最も電気抵抗が低くなる TiO₂ 薄膜を作製した。まず、ロードロック内に複数枚のガラス基板をストックしておく。そして、コンピュータからの指令にしたがって、成膜装置へ自動搬送し、ベイズ推定が示す合成条件で TiO₂ 薄膜を自動堆積する。成膜終了後には抵抗率評価装置へ自動搬送され、薄膜表面に電極プローバを自動で押し当てて抵抗測定を行う。それらの結果を「機械学習部」へ報告する。続いて、「機械学習部」では前回までの酸素分圧と電気抵抗値のデータからベイズ最適化により次の最適酸素分圧を予測し、合成を指示する。このサイクルを回して学習を続け、収束した時点で条件最適化を完了する。本実験は一次元のパラメータ最適化であるが、このシステムでは後述するように複数のパラメータにおける巨

注2 ベイズ最適化:機械学習の一種で、過去の結果を活用して推定を行い、次の最適な一手を導く技術。

大な多次元空間を効率的に探索することが可能となり、目的の物性値を有する薄膜をいち早く合成可能となる。

べイズ最適化は以下のように行われる。目的変数 (y_i) を「 TiO_2 の電気抵抗」と設定し、これを最小化する。複数の成膜パラメータ(酸素分圧、基板温度、アニール温度、窒素分圧、成膜レートなど)を説明変数 $(x_i:x_{i,1},x_{i,2},\cdots,x_{i,n})$ として y_{\min} を探索する。まず、ランダムな条件で薄膜を自動作製して電気抵抗を自動的に評価する。k回目の成膜・評価後に、それまでに得られたk個の抵抗率と成膜パラメータのセットから、(k+1)回目に最適と思われる成膜パラメータをベイズ最適化により予測し、これにしたがって(k+1)回目の成膜・評価を行う。次に、その(k+1)回目の結果も加えた(k+1)個のデータセットから(k+2)回目のベイズ最適化と成膜・評価を行う。このサイクルを繰り返して、収束した時点で最適化完了とする。研究者の介入はサイクルが収束したかの判断であり、将来的には、この判断自体もアルゴリズムによって決定することが期待される。以上より、目的の物性が最大となった薄膜をいち早く合成可能となる。

2. 実験・解析手法

成膜:成膜には、半導体産業、そして研究開発の場で汎用的に利用されているスパッタ成膜法を採用した。スパッタ成膜とは、高エネルギーの Ar ガスを原料物質にぶつけて原料を飛散させ、基板に物質を堆積させる方法である。このスパッタ成膜を用いて、Nb ドープ TiO_2 薄膜をガラス 基板上に作製した。ここでは、2 種類の Ti:O 比の異なるターゲットとして、 $Ti_{0.94}Nb_{0.06}O_2(T1)$ 、 $Ti_{1.98}Nb_{0.02}O_3(T2)$ (ともに(株)豊島製作所製、純度:99.9%、直径 2 インチ)を用い、Ar ガスと Ar (99%) - $O_2(1\%)$ 混合ガスの混合比を調整して薄膜内の酸素含有量の最適化を行った。全圧は 0.50 Pa とし、RF-100 W の出力にて蒸着を行った。蒸着時間は 1 時間で、膜厚は~ 120 nm であった。蒸着中の基板温度は室温とし、蒸着後に 400%、15 分の加熱処理を行うことで、薄膜を結晶化させた。

評価:作製した薄膜の電気伝導性評価のために、自動電気抵抗測定装置を構築した。アニールによる結晶化、 ~ 20 分の放冷による室温近くまでの冷却後、この測定装置に試料を搬送し、2 端子の電気抵抗測定を行った。モータで駆動した電極探針が試料に接触し、電気抵抗を測定する。ベイズ最適化:電気抵抗最小化におけるベイズ最適化には、Python の GPy パッケージを用いた。得られた抵抗値(R)の常用対数値($\log_{10}R$)の最小値を探索した。カーネルには RBF カーネルを採用し、今回は variance を 0.3 とし、length scale を 30 と 3 の 2 つを用い、信用区間の全領域の狭い方を採用した。獲得関数(A)には Lower confidence bound を採用し、 $A = -E + 5\sigma$ として最小値探索を行った。グリッドは 128 点を整数値で分割し、それぞれのグリッドに 2.0×10^4 Pa から 5.0×10^3 Pa までの範囲を線形に割り当てた。最初の 3 回の成膜条件はまばらな条件となるように、グリッドの両端(2.0

 \times 10⁻⁴Pa と 5.0 \times 10⁻³Pa) と中心(2.51 \times 10⁻³Pa)に研究者側であらかじめ設定した。4回目以降の成膜条件からベイズ最適化により決定し、同一の条件を再度選択しないように設定した。

3. 結果と考察

図 3(a-c)に $Ti_{0.94}Nb_{0.06}O_2(T1)$ ターゲットを用いた際の電気抵抗の酸素分圧依存性を示す。また、各成膜と評価結果を表 1 に示す。~ 15 回以降では、「機械学習部」が類似の酸素分圧を指示するようになっており、収束していると判断した。酸素分圧に依存して抵抗値が変化する様子は過去の実験報告とコンシステントである 21)。このようにして、完全に全自動で、最適な酸素分圧を 7.29×10^{-4} Pa と決定することができた。

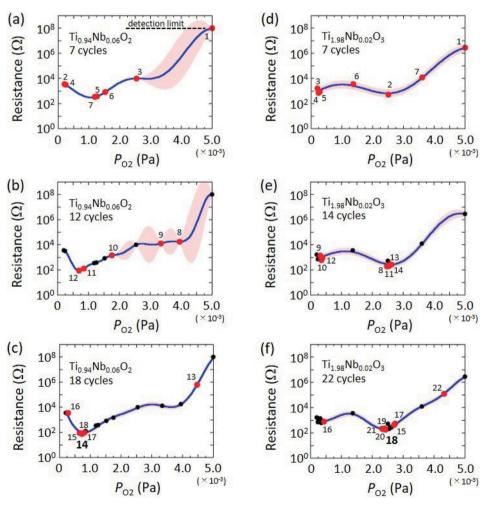


図 3 $\mathsf{Ti}_{0.94}\mathsf{Nb}_{0.06}\mathsf{O}_2$ ターゲット(a-c) と $\mathsf{Ti}_{1.98}\mathsf{Nb}_{0.02}\mathsf{O}_3$ ターゲット(d-f) を用いた電気抵抗のベイズ最適化の過程。青線は推定曲線、ピンクの領域は信用区間を表す。 $\mathsf{Ti}_{0.94}\mathsf{Nb}_{0.06}\mathsf{O}_2$ ターゲットでは14回目で、 $\mathsf{Ti}_{1.98}\mathsf{Nb}_{0.02}\mathsf{O}_3$ ターゲットでは18回目で最小の抵抗値 (R_{\min}) を得た。 P_{02} は酸素分圧を表す。

表 1 $Ti_{0.94}Nb_{0.06}O_2(T1)$ ターゲットと $Ti_{1.98}Nb_{0.02}O_3(T2)$ ターゲットを用いた成膜の記録と各試料の作製時の酸素分圧と抵抗値の関係。太字は最小の抵抗値が得られたものを示している。

	Target: 1	Ti _{0.94} Nb _{0.06} O ₂			Target: Ti _{1.98} Nb _{0.02} O ₃				
No.	Date, Time	Po2 (Pa, ×10 ⁻³)	Resistance (Ohm)	No.	Date, Time	P _{O2} (Pa, ×10 ⁻³)	Resistance (Ohm)		
1	2020/02/25 22:46	5.000	1.000E+08	1	2020/02/05 02:43	5.000	2.889E+06		
2	2020/02/26 01:09	0.200	3.576E+03	2	2020/02/05 12:26	2.506	5.207E+02		
3	2020/02/26 03:33	2.506	1.028E+04	3	2020/02/16 03:55	0.200	1.626E+03		
4	2020/02/26 05:57	0.238	3.187E+03	4	2020/02/16 06:20	0.238	7.184E+02		
5	2020/02/26 08:22	1.259	3.923E+02	5	2020/02/16 08:44	0.276	8.650E+02		
6	2020/02/26 10:46	1.523	8.298E+02	6	2020/02/16 11:08	1.372	3.534E+03		
7	2020/02/26 22:53	1.183	3.416E+02	7	2020/02/16 13:31	3.602	1.259E+04		
8	2020/02/27 01:16	3.942	1.817E+04	8	2020/02/16 15:54	2.468	1.967E+02		
9	2020/02/27 03:40	3.337	1.280E+04	9	2020/02/16 18:18	0.314	1.425E+03		
10	2020/02/27 06:05	1.750	1.469E+03	10	2020/02/16 20:43	0.351	6.263E+02		
11	2020/02/27 08:30	0.843	1.279E+02	11	2020/02/16 23:08	2.544	2.046E+02		
12	2020/02/27 11:17	0.692	8.865E+01	12	2020/02/17 01:38	0.389	9.407E+02		
13	2020/02/27 15:45	4.471	6.373E+05	13	2020/02/17 04:01	2.581	2.880E+02		
14	2020/02/27 20:05	0.729	7.960E+01	14	2020/02/17 06:25	2.619	2.724E+02		
15	2020/02/27 22:36	0.654	9.247E+01	15	2020/02/17 08:50	2.695	4.243E+02		
16	2020/02/28 01:00	0.276	3.521E+03	16	2020/02/17 11:14	0.427	8.198E+02		
17	2020/02/28 03:24	0.805	9.805E+01	17	2020/02/17 17:24	2.733	5.568E+02		
18	2020/02/28 05:47	0.767	9.200E+01	18	2020/02/17 19:48	2.430	1.918E+02		
				19	2020/02/17 22:11	2.392	2.321E+02		
				20	2020/02/18 00:34	2.355	1.938E+02		
				21	2020/02/18 02:59	2.317	2.175E+02		
				22	2020/02/18 05:23	4.320	1.296E+05		

図 3(d-f)に $Ti_{1.98}Nb_{0.02}O_3(T2)$ ターゲットを用いた際の電気抵抗の酸素分圧依存性、表 1 に成膜・評価結果を示す。こちらも~ 15 回で最小値である 2.43×10^{-3} Pa のところに収束した。推定曲線が $Ti_{0.94}Nb_{0.06}O_2$ のものと比較して右にシフトしており、これはターゲット内の酸素含有量が少ないこととコンシステントである。

この全自動 closed-loop 過程において、特筆すべきことが 2 点ある。1 点目は、探索範囲内に極小領域が 2 つ存在する中で、正しく global minimum を探索できている点である。酸素分圧の低い側で極小領域が出現する原因は ${\rm Ti}_3{\rm O}_5$ や ${\rm Ti}_2{\rm O}_3$ などの還元相(マグネリ)の生成に由来するが、この local minimum に留まることなく正しく最小値探索ができている。

2点目は、これらの実験で10倍程度のスループット向上を達成できた点である。表1のタイムスタンプに示すように、本装置は、最短で~2時間で1つの薄膜作製が完了でき、24時間で~12回の成膜能力を有している。すなわち、一日から二日で最適化が完了できることを意味する。人間が実験すると一日に平均して2試料作ることができ、6日間を要する。土日や睡眠、ミーティング等を考慮すると10日間程度の時間が必要と考えて良いだろう。後述するように、このシステムから出てきたデータをデータベースに登録し、それを活用すると、さらに研究を加速することができるだろう。

ロボットの有用性は、多次元空間内の最適化においてさらに増すだろう。今回は酸素分圧のみとする一次元での最適化であったが、スパッタ成膜では、成膜温度、スパッタ圧力、ガス流量とその比率、ターゲットへの投入電力など多数のパラメータがある。これらの条件に加えて組成も制御すると人間では最適化が難しくなるが、ベイズ最適化は任意の次元で可能である点が強みである。また、多次元で最適化するにはより多くの試行回数が必要となり、人間ではますます対応できなくなる。したがって、次元数が増大すればするほど、ベイズ最適化とロボットの有用性は増す。

4. 展望

4.1 今後の実験室の変革

今後、実験室はどのように変化していくのだろうか。その実験室は、物質合成をスピードアップし、かつ、研究者が創造性を発揮できる環境にするものでなければならない。その方向性は、クルマが進化する方向として言われる CASE($\underline{\mathbf{C}}$ onnected, $\underline{\mathbf{A}}$ utonomous, $\underline{\mathbf{S}}$ hared, $\underline{\mathbf{E}}$ lectric)と比較すると良いだろう。合成や評価を担う実験装置が Connected、Autonomous、Shared になるということに疑いはない。実験室においては、さらに、個々の装置が High-throughput になり、進化の方向は CASH($\underline{\mathbf{C}}$ onnected, $\underline{\mathbf{A}}$ utonomous, $\underline{\mathbf{S}}$ hared, $\underline{\mathbf{H}}$ igh-throughput)となるだろう。このような動きは、世界中で加速している 220 。

前節で紹介した機械学習とロボット技術を融合した本システムは CASH を実装したものである。その大きな特長の1つは、目的の物性値を有する物質をいち早く closed-loop で薄膜合成できることにある。自ら考え、実験し、パブリッシュ(データベースに自動で登録)する。本システムにより、自動的にデータが集積されてビッグデータとなる。このような材料ビッグデータは、マテリアルズインフォマティクスの分野において特に重要であるものの、実際に利用可能な実験データは世の中に少ない、というのが喫緊の課題である。本システムを用いることで、多様な材料における「合成条件(説明変数)と物性値(目的変数)がセット」となった信頼性の高いデータベースを構築できる。

上記の CASH の実装において、二つの点が重要となる。第一の点は、無機材料の場合、特に合成条件が重要となることである。たとえば、 TiO_2 を例にすると、合成条件次第で固体内の酸素含有量が変化し、絶縁体にも半導体にもなる。また極微量の不純物が混入すると、金属状態にもなりうる。これらの電気伝導性は TiO_2 中の欠陥の種類や密度によって制御されるものであり、無機材料では合成条件をしっかりと把握した上でデータベースを作る必要がある。

第二の点は、同一の試料について様々な観点の物性データを揃えることである。従来の研究では、一つの物質を合成すると、自分が興味ある物性だけを評価して、その他の特性を評価しない例が多い $^{\dot{\rm li}3}$ 。つまり、別の物性が眠っているかもしれないのに、評価されていなかった。その理由は、1つの物性を評価するだけでも人的、金銭的、時間的コストがかかり、網羅的に物性評価をするのが難しいためである。したがって、表2に示すように、横軸に物性、縦軸に物質名のデータベースを作ったときに、埋まっていない欄が多かった。したがって、何か一つの物質を合成した際には、様々な物性評価を自動で行い、かつ、物性間や合成条件間の相関を調べることが重要である(表2: 横の軸)。そうすれば、物質に対する理解は飛躍的に深まるだろう。

表 2 物質・合成パラメータと各種物性に関するデータベースの一例。従来の研究では、研究者の関心 のある物性しか調べられておらず、虫食い状態になっているケースが多い。物質 D のように物性・ 合成条件の相関を網羅的に調べることが、物質の俯瞰的な理解に必須である。

	lonic conductivity	Magnetism	Thermal properties	Optical properties	Synthesis parameter 1	Synthesis parameter 2
Material A	✓			✓		
В		✓	✓			
С	✓	✓		✓		
D	✓	1	1	1	1	1

以上の二つのポイントを考慮して、新システムを提案する(ここでは Materials check up と呼ぶ)。図2に示したシステムは複数台を並べて拡張することが可能であり(図4)、多様な薄膜を高速に合成し、輸送・光学・誘電・磁気特性などの様々な薄膜物性の自動測定を行うことが可能となる。このようなシステムを活用することにより、各試料における成膜条件と様々な物性が揃ったデータベースを構築することができる。ここで構築される網羅的なデータベースを用いて解析することにより、物性同士の相関に加え、合成条件との相関まで明らかにすることができるだろう。

注3 MgB₂や鉄系ニクタイドの高温超伝導や、熱電材料で古くから有名な Bi₂Se₃ におけるトポロジカル 物性の発見など、21 世紀に入ってもこのような例は多い。

さらに、物性がベストではないデータについても多数そろえることができるため、機械学習の精度が向上する。このようなデータベース構築を通じて、従来、人間が処理することができるデータ量以上のデータを解析し、新たな自然法則を見出すこともできるだろう。3. で述べたように、実験では10倍のスループット向上が達成されたが、次々に生まれるデータを最大限に活用することで、物質探索全体としてはさらなる高いスループットが期待できる。

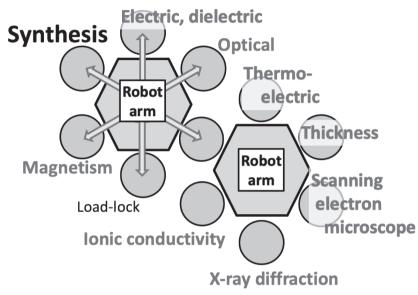


図 4 現在の装置を拡張した、複数の物性が一度に測定可能なシステムデザイン(materials check up)。合成した薄膜の各種物性の評価が可能であり、漏れのないデータベース構築が可能である。

4.2 今後の研究者像

今後、研究者にはどのような能力が必要となるのであろうか。ここでは三つ挙げる。一つ目は、最も重要な点となる課題設定能力である。機械学習やロボットは解析や作業の「有用なツール」であり、これを利用するのはあくまで人間である。そのため、社会の動向を見据え、適切な課題を見つける能力が極めて重要である。二つ目は、新鮮な切り口を発想し、データを実際に解析して本質を見抜く能力である。機械学習や主成分分析、スパースモデリングなどを駆使して、データを独自の切り口で分析し、既成概念にとらわれない物質設計指針を新たに構築し、新物質を生みだす能力が求められる。三つ目が、俯瞰的に物質を見る能力である。ロボットが様々な実験を進めると、予想外の物性が見つかることがある。これまで、一つや二つの数少ない物質を合成・評価し、そこから学理を築いてきた。今後は、多種類の物質を合成し、それらを俯瞰した新たな物質観に基づいて新機能を発見する能力が要求されるだろう。合成システム全体をシェアリングすることで、理論家による実際の物質合成・評価も可能となり、パラダイムが変わるのである。

このようなアプローチでも、人間の「勘」「経験」と「知識」が活きる。実験をうまく進めるにはさまざまなノウハウが必要であるが、それが別のノウハウに変わるだけである。実際に本システムを運用すると、制御パラメータの規格化やグリッドの区切り方、ベイズ最適化のハイパーパラメータの調整等、研究者の勘と経験を活かすところが多数ある。また、「事前知識」を導入して、探索範囲を絞ると、少ない試行回数で物性を最適化できる。したがって、このシステムをつかうと何から何までも自動になるのではなく、新たなツールを使いこなす別の技量が必要となる。結局は、人間の、経験、勘、知識こそが重要なのである。

おわりに:「家内制手工業」から「データ生産工場」への変革

今までの実験室は「家内制手工業」だったといって良いだろう。これから材料の実験室に産業革命が起こり、「データ生産工場」の時代になるだろう。従来の研究スタイルは、各研究室内における秘伝のレシピ(時には門外不出)を磨きながら目的の物質を丁寧に合成し、高品質化による物性探索を行ってきた。このようなスタイルは、いわば「家内制手工業」であった。しかし、本稿で紹介したシステムは、人間の知識、経験、勘を統合し、それらを皆でシェアする「データ生産工場」となる。本システムを複数台並べ、遠隔操作によるシェアリングを通じて、大量の成膜条件・物性値のデータ取得が可能となる。社会全体が高度な情報化に進行する中で、材料研究においても大きな変革期を迎えるであろう。

最も重要なことは、いつの時代も研究者が主役ということである。本手法は、研究を深めるためにあり、研究者数を減らして良いということではない。研究者が繰り返しの作業から解放され、真に創造的な仕事をするためのツールである。研究者がアイディアをすぐに試し、活き活きと研究を進めることこそがもっとも重要であり、科学を発展させる最善の道である。

謝辞

安藤康伸博士(産総研)、小林成、渡邊佑紀(ともに博士課程学生)に深く感謝いたします。また、本研究は JST-CREST(JPMJCR1523)、JST-PRESTO(JPMJPR17N6)、科研費(JP18H03876)の支援により行われました。

参考文献

- 1) Y. Xiao, Y. Wang, SH. Bo, J. C. Kim, L. J. Miara, and G. Ceder, Nature Rev. Mater. 5, 105-126 (2019).
- M. Haruta, S. Shiraki, T. Suzuki, A. Kumatani, T. Ohsawa, Y. Takagi, R. Shimizu, and T. Hitosugi, Nano Lett. 15, 1498-1502 (2015).
- H. Kawasoko, S. Shiraki, T. Suzuki, R. Shimizu, and T. Hitosugi, ACS Appl. Mater. Interfaces 10, 27498-27502 (2018).
- 4) Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, and R. Kanno, Nat. Energy 1, 16030 (2016).
- 5) D.B. Miracle, and O.N. Senkov, Acta Materialia 122, 448-511 (2017).
- 6) C. Oses, C. Toher, and S. Curtarolo, Nat. Rev. Mater. (2020). "High-entropy ceramics"
- 7) A. Agrawal, and A. Choudhary, APL Mater. 4, 053208 (2016).
- R. Ramprasad, R. Batra, G. Pilania, A Mannodi-Kanakkithodi, and C. Kim, NPJ Comput. Mater. 3, 54 (2017).
- 9) M. Peplow, Nature 512, 20 (2014).
- 10) R. D. King, J. Rowland, S. G. Oliver, M. Young, W. Aubrey, E. Byrne, M. Liakata, M. Markham, P. Pir, L. N. Soldatova, A. Sparkes, K. E. Whelan, A. Clare, Science 324, 85 (2009).
- 11) J. M. Granda, L. Donina, V. Dragone, D.-L. Long, L. Cronin, Nature 559, 377 (2018).
- 12) P. S. Gromski, J. M. Granda, and L. Cronin, Trends Chem. 2, 4-12 (2020).
- 13) D. P. Tabor, L. M. Roch, S. K. Saikin, C. Kreisbeck, D. Sheberla, J. H. Montoya, S. Dwaraknath, M. Aykol, C. Ortiz, H. Tribukait, C. Amador-Bedolla, C. J. Brabec, B. Maruyama, K. A. Persson, and A. Aspuru-Guzik, Nat. Rev. Mater. 3, 5-20 (2018).
- 14) R. F. Service, Science 366, 1295-1296 (2019).
- 15) D. Xuea, P. V. Balachandrana, R. Yuanb, T. Huc, X. Qianc, E. R. Doughertyc, and T. Lookmana, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 113 (47), 13301-13306 (2016).
- 16) Y. Wakabayashi, T. Otsuma, Y. Krockenberger, H. Sawada, Y. Taniyasu, and H. Yamamoto, APL Mater. 7, 101114 (2019).
- 17) F. Hase, L. M. Roch, C. Kreisbeck, and A. Aspuru-Guzik, ACS Cent. Sci. 4 (9), 1135-1145 (2018).
- 18) Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada, and Tetsuya Hasegawa, Appl. Phys. Lett. 86, 252101 (2005).

- 19) T. Hitosugi, N. Yamada, S. Nakao, Y. Hirose, and T. Hasegawa, Phys. Status Solidi A 207 (7), 1529-1537 (2010).
- 20) T. Hitosugi, A. Ueda, S. Nakao, N. Yamada, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa, Appl. Phys. Lett. 90, 212106 (2007).
- 21) N. Yamada, T. Hitosugi, J. Kasai, N. L. H. Hoang, S. Nakao, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa, Thin Solid Films 518, 3101 (2010).
- 22) R. F. Service, Science 366 (6471), 1295-1296 (2019).